

DERWENT-ACC-NO: 2000-642218

DERWENT-WEEK: 200062

2000-  
251890

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Negative electrode for non-aqueous electrolyte secondary battery, has carbon material **mixed and blended with artificial graphite** and natural graphite acting as active material

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

NOVELTY - The carbon material with volatile component inside, is **mixed and blended with artificial graphite** and natural graphite acting as active material, using binder to form a negative electrode. The electrode has an electrode capacity of 400 mAh/cm<sup>3</sup> or more, blow hole rate of 20-35% and electrode density of 1.60 g/cm.

Title - TIX (1):

Negative electrode for non-aqueous electrolyte secondary battery, has carbon material **mixed and blended with artificial graphite** and natural graphite acting as active material

Standard Title Terms - TTX (1):

NEGATIVE ELECTRODE NON AQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY  
CARBON  
MATERIAL **MIX BLEND ARTIFICIAL GRAPHITE** NATURAL GRAPHITE ACT ACTIVE  
MATERIAL

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-251890

(P2000-251890A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I          | テームコード (参考) |
|---------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 4/58              |      | H 0 1 M 4/58 | 5 H 0 0 3   |
| 4/02                      |      | 4/02         | D 5 H 0 1 4 |
| 10/40                     |      | 10/40        | Z 5 H 0 2 9 |
| // H 0 1 M 4/62           |      | 4/62         | Z           |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-50122

(22) 出願日 平成11年2月26日 (1999.2.26)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 田尻 博幸

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 矢田 静邦

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

株式会社関西新技術研究所内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用負極およびこれを用いる二次電池

(57) 【要約】

【課題】 活物質粒子を破壊することなく、容易に密度向上が可能であり、かつ、電解液の分解を防止して、優れた電位の平滑性を発揮する高容量の電極およびこれを用いる二次電池を提供することを主な目的とする。

【解決手段】 1. 人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面または内部に揮発成分を有する炭素材料とを混合し、焼成することにより製造される炭素材料を活物質粒子として使用し、結着剤として樹脂を使用し、金属を集電材として使用して形成されており、気孔率20~35%、電極密度1.20~1.60g/cm<sup>3</sup>、電極容量400mAh/cm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極、および上記の非水電解液二次電池用負極を用いる非水電解液二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面および／または内部に揮発成分を有する炭素材料とを混合し、焼成することにより製造される炭素材料を活物質粒子として使用し、結着剤として樹脂を使用し、金属を集電材として使用して形成されており、気孔率20～35%、電極密度1.20～1.60g/cm<sup>3</sup>、電極容量400mAh/cm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。

【請求項2】電極密度が1.35～1.60g/cm<sup>3</sup>である請求項1に記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項3】請求項1または2に記載された非水電解液二次電池用負極を用いる非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液を用いる二次電池に関し、特にリチウム二次電池の性能を著しく向上させる新規な負極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器類のポータブル化乃至コードレス化が急速に進んでいる。これとともに、電子機器類の駆動用電源としての二次電池に対する小形化、軽量化、高エネルギー密度化などの機能／性能改善要求も高まっている。このような観点から、非水系二次電池、特に基本的に高電圧／高エネルギー密度を有するリチウム二次電池に対する期待は大きく、その実用化が急がれている。

【0003】すなわち、リチウムイオン含有複合酸化物からなる正極と、非水電解液と、再充電可能な負極とを備えた非水電解液二次電池では、負極において、リチウムイオンが、充電時には炭素層間へドープされ、放電時には炭素層間から脱ドープされる。このため、充放電サイクルが進行しても、負極において充電時にデンドライト状の結晶の析出は生じないので、内部短絡を起こしにくく、良好な充放電サイクル特性を示す。また、エネルギー密度も高くかつ軽量であることから、実用化へ向けて開発が進んでいる。

【0004】特開昭57-208079号公報および特開昭63-24555号公報は、可とう性に優れ、充放電サイクルの繰返しに伴う苔状のリチウムが析出する恐れのない負極材料として、黒鉛の使用を提案している。黒鉛は、独特の層構造を有しており、層間化合物を形成するという性質を有するので、この性質を利用した二次電池用電極材料として、実用化されている。そして、電解液中で用いる場合には、結晶性の低い炭素材料、例えば、炭化水素を気相で熱分解して得られる乱層構造と選択的配向性とを有する炭素材料が好ましいことが知られている（特開昭63-24555号公報参照）。しかしながら、結晶性の低い炭素材料を負極材料として使用する場合には、リチウムイオンの放出に伴う電位の変化が大きくなるので、電池と

して利用出来る容量が小さくなり、高容量の電池の作製が困難である。

【0005】これに対し、黒鉛を頂点とする結晶性の高い炭素材料を負極材料として使用する場合には、理論的にはリチウムイオンの放出に伴う電位の変化が小さくなり、電池として利用できる容量が大きくなることがわかってい。しかしながら、炭素材料の結晶性が高くなるとともに、電解液の分解によると思われる充電効率の低下が生じ、さらに充放電の繰返しに伴う結晶の面間隔の膨張／収縮により、炭素材料が破壊されるに至る。

【0006】特開平4-368778号公報は、結晶性の高い炭素粒子に結晶性の低い炭素を被覆した二重構造を形成させることにより、充放電の繰返しによる炭素材料の破壊を防止できることを示している。この方法で調製した炭素材料を活物質として用いる場合には、理論的には、電解液の分解を防止して、電位の平滑性に優れた高容量の電極を得ることができる。しかしながら、この二重構造活物質粒子を用いて実用電極の作成を試みたところ、例えば円筒型電池用として、銅箔上に活物質を塗布して厚み50～500μmの電極を作製しようとしたところ、電極密度が上がりにくい、電極体積当たりの容量は、増加しなかった。より具体的には、電極密度を高くすることが困難であり、仮に、加圧圧縮により電極密度を1.20g/cm<sup>3</sup>以上としようとする、二重構造活物質粒子が破壊されるため、結局400mAh/cm<sup>2</sup>以上の高容量は、得られなくなる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、活物質粒子を破壊することなく、容易に密度向上が可能であり、かつ、電解液の分解を防止して、優れた電位の平滑性を発揮する高容量の電極およびこれを用いる二次電池を提供することを主な目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な技術の現状に留意しつつ、研究を重ねた結果、人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面および／または内部に揮発成分を有する炭素材料とを混合した後、焼成することにより製造される炭素材料を活物質粒子として使用する場合には、高容量かつ高密度の非水系電解液二次電池用の負極が得られることを見出した。

【0009】すなわち、本発明は、下記の非水系電解液二次電池用負極およびこれを使用する非水系電解液二次電池を提供する。

1. 人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面および／または内部に揮発成分を有する炭素材料とを混合し、焼成することにより製造される炭素材料を活物質粒子として使用し、結着剤として樹脂を使用し、金属を集電材として使用して形成されており、気孔率20～35%、電極密度1.20～1.60g/cm<sup>3</sup>、電極容量400mAh/cm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。

2. 電極密度が $1.35\sim 1.60\text{g}/\text{cm}^3$ である上記項1に記載の非水電解液二次電池用負極。

3. 上記項1または2に記載された非水電解液二次電池用負極を用いる非水電解液二次電池。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において使用する活物質は、人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面および/または内部に揮発成分を有する炭素材料(以下「揮発成分含有炭素材料」という)とを混合した後、焼成することにより製造される炭素材料(以下「被覆黒鉛材料」という)である。この様にして得られる被覆黒鉛材料は、混合原料の焼成により、揮発成分含有炭素材料に由来する揮発成分が、人造黒鉛および/または天然黒鉛の少なくとも一部に付着するか、あるいは人造黒鉛および/または天然黒鉛の少なくとも一部を被覆した構造を有している。この様な付着構造あるいは被覆構造は、揮発成分含有炭素材料の揮発成分が一旦気化した後、人造黒鉛および/または天然黒鉛の一部または全部に付着するか、あるいは人造黒鉛および/または天然黒鉛の一部または全部を被覆することにより、形成されたものと考えられる。換言すれば、気相中で人造黒鉛および/または天然黒鉛の一部または全部が被覆されるに至ったものと考えられる。

【0011】一般に、負極材料としての人造黒鉛および天然黒鉛は、他の黒鉛系炭素材料に比して、電池として利用できる容量は大きいものの、比表面積が大きいため、電解液の安定性を阻害するという問題を生じる。しかるに、気相中で人造黒鉛あるいは天然黒鉛を被覆する場合には、その被覆厚さは非常に薄く、均一であると推測される。その結果、人造黒鉛あるいは天然黒鉛の持つ高い容量を実質的に低下させることなく、人造黒鉛あるいは天然黒鉛の比表面積を低減させることが可能となるので、高容量の被覆黒鉛材料が得られるものと考えられる。

【0012】ところで、被覆黒鉛材料の形成は、液相中でも一応可能である。すなわち、芯材となる黒鉛材料を、液相状態とした「被覆を形成するための炭素材料」に浸漬することにより、被覆黒鉛材料を得ることは、可能である。この場合にも、被覆形成用揮発成分/(芯材+被覆形成用揮発成分)(以下、この割合を「被覆比」という)を小さくすることによって、気相法による場合と同様に、より高容量の炭素材料が得られるのではないかと期待される。しかしながら、実際には、液相中で薄い被覆層を形成させる場合には、被覆層が芯材から剥がれたり、あるいは被覆層が均一性に欠けるという問題が生じて、被覆黒鉛材料の比表面積は、大きくなってしまいうので、不適である。

【0013】本発明において使用する揮発成分含有炭素材料としては、芯材である炭素材料の一部または全部が被覆形成用揮発成分(コールタールピッチなど)により被

覆された炭素材料(揮発成分含有炭素材料)、メソカーボンマイクロビーズ、カーボンファイバー、メソフェーズピッチ、等方性ピッチ、樹脂およびこれらの混合物などが挙げられる。これらの中でも、揮発成分含有炭素材料が、コスト面から好ましい。揮発成分含有炭素材料の被覆比は、0.01以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましく、さらには0.05以上0.3以下であることが好ましい。

【0014】揮発成分含有炭素材料の被覆比が低過ぎる場合には、人造黒鉛および/または天然黒鉛との混合状態での焼成時に、気化する揮発分の量が少ないため、人造黒鉛および/または天然黒鉛の一部または全部への付着もしくは被覆が、充分に行われなくなる。これに対し、被覆比が大き過ぎる場合には、芯材に依存する低電位部分での容量が減少するので、電池を作製した場合に、十分な容量を得ることが困難となる。なお、本明細書にいう「揮発成分」の量は、焼成前に、芯材である炭素材料の周囲を覆っている重質油由来の炭素成分について、JIS K2423に規定されている方法に準じて溶剤分析を行って、まずキノリン不溶分(%)を測定した後、 $[100 - (\text{キノリン不溶分})]$ をキノリン可溶分(%)とした。このキノリン可溶分量が前記の「被覆形成用揮発成分量」であり、この量と芯材となる炭素材料とを用いて、前述の「被覆比」が算出できる。

【0015】芯材である炭素材料の一部または全部が揮発成分により被覆された揮発成分含有炭素材料は、以下の様にして製造される。すなわち、芯材となる炭素材料粒子をタール、ピッチなどの石炭系或いは石油系の重質油に好ましくは $10\sim 300^\circ\text{C}$ 程度で浸漬し、次いで炭素材料を重質油から分離した後、分離した炭素材料に有機溶媒を加え、好ましくは $10\sim 300^\circ\text{C}$ で洗浄する。炭素材料粒子と重質油の混合比を適切に調整することにより、上記の洗浄工程を省略することも可能であるが、洗浄工程を実施することが好ましい。洗浄工程を省略する場合には、特に、焼成時に揮発成分含有炭素材料の粒子同士が癒着したり、凝集したり、あるいは芯材に揮発成分が均一に付着或いは被覆されないという問題が生じることがある。また、炭素材料を重質油に $300^\circ\text{C}$ を上回る高温で浸漬し、重質油の重縮合反応を促進しつつ、揮発成分含有炭素材料を製造する場合にも、同様の問題が生ずることがある。或いは、上記の洗浄工程に代えて $300\sim 600^\circ\text{C}$ 程度で焼成工程を実施することも可能であるが、この場合には粒子同士が癒着あるいは凝集することはあまりないものの、芯材に対し揮発成分含有炭素材料が均一に付着あるいは被覆され難くなる。

【0016】揮発成分含有炭素材料を製造するに際し、芯材となる炭素材料粒子と重質油との混合方法としては、ナウタミキサー、リボンミキサー、スクリュウ型ニーダー、万能ミキサーなどを使用する機械的攪拌方法が挙げられる。

【0017】人造黒鉛および／または天然黒鉛と揮発成分含有炭素材料との混合割合は、主に後者の揮発成分含有炭素材料100重量部に対して、通常人造黒鉛および／または天然黒鉛10～1000重量部程度であり、より好ましくは人造黒鉛および／または天然黒鉛10～300重量部程度であり、さらに好ましくは人造黒鉛および／または天然黒鉛30～100重量部程度である。人造黒鉛および／または天然黒鉛が少なすぎる場合には、電池用炭素材料中でより高容量部分となるべき被覆黒鉛成分の割合が低くなるので、高容量化が十分でなくなる。これに対し、人造黒鉛および／または天然黒鉛が多すぎる場合には、混合物の焼成時に気化する揮発分量が相対的に少なくなるので、人造黒鉛および／または天然黒鉛の被覆が十分に行われなくなり、所望の炭素材料の比表面積が大きくなる。

【0018】人造黒鉛および／または天然黒鉛と揮発成分含有炭素材料との混合物の焼成は、還元雰囲気中、不活性ガス気流中、不活性ガス存在下の密閉状態、真空状態などの非酸化性雰囲気で行う。この混合物の焼成は、気相中で複層型炭素材料中の揮発成分を気化させて、人造黒鉛および／または天然黒鉛の一部または全部を被覆するために行うので、揮発成分含有炭素材料の揮発分が滞留しやすい雰囲気、すなわち、還元雰囲気中あるいは不活性ガスの密閉状態で実施することが、より好ましい。真空状態での炭化は、炭素材料の表面官能基を除去する効果があり、リテンションを低減することができるという利点があるが、揮発成分含有炭素材料からの揮発分が失われやすいという難点がある。

【0019】上記の混合物を炭化する際には、通常600～2000℃程度の温度で、より好ましくは900℃～1300℃程度の温度で焼成する。また、同様の混合物を黒鉛化する場合には、通常2000～3000℃程度の温度で、より好ましくは2500℃～3000℃程度の温度で焼成する。なお、混合物の焼成条件によっては、焼成生成物中に未黒鉛化部分が残存する場合もあり、負極材料としての特性に若干の影響を及ぼすことがあるが、実質的に問題とはならない。しかしながら、負極特性のより一層の向上のためには、揮発成分含有炭素材料の芯材として黒鉛材料を使用するか、あるいは焼成温度を高めることにより、焼成生成物の黒鉛化度をできるだけ高めることがより好ましい。

【0020】混合物焼成時の昇温速度は、いずれの焼成温度においても、1～300℃/hr程度の範囲から適宜選択することができる。焼成時間は、6時間～1ヶ月程度である。

【0021】上記の様にして得られ、本発明において活物質として使用する被覆黒鉛材料の粒径は、通常1～50μm程度、より好ましくは3～40μm程度、さらに好ましくは5～35μm程度である。被覆黒鉛材料の粒子径が小さすぎる場合には、電極密度を高めることができない。こ

れに対し、大きすぎる場合には、厚さ100μm程度の薄い電極を製造するに際し、電極密度を上げようとしてプレス加工を行うと、被覆黒鉛材料粒子が破壊されて、高容量化が達成されない。

【0022】本発明において使用する結着剤としての樹脂は、被覆黒鉛材料粒子同士を結着させるとともに、金属箔上に活物質粒子を結着固定させる機能を有する。結着剤としての樹脂の種類は、特に限定されるものではないが、具体的には、ポリフッ化ビニリデン、ポリ四フッ化エチレンなどのフッ素系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン；フッ素ゴム、SBR、アクリル樹脂などが例示される。これらの中では、特に汎用の有機溶剤(N-メチルピロリドン、トルエン、スチレンなど)に可溶であり、かつ耐電解液性および耐電圧に優れたポリフッ化ビニリデンが好ましい。

【0023】本発明による負極中の結着剤の配合量は、被覆黒鉛材料粒子の種類、粒径、形状、目的とする電極の厚み、強度、結着剤の種類などに応じて適宜決定すれば良く、特に限定されるものではないが、通常活物質粒子重量の1～30%程度(より好ましくは5～25%程度)とする。

【0024】本発明による負極において、集電体として用いる金属としては、特に限定されるものではないが、銅箔、ステンレス鋼箔、チタン箔などが挙げられる。さらに、金属箔上あるいは金属の隙間に電極が形成可能であるもの、例えば、エキスパンドメタル、鋼材などを用いることもできる。これらの中でも、後述する塗布法による負極の製造が容易であること、強度、電気抵抗などに優れていることなどの理由により、厚さ1～50μm程度の銅箔が、より好ましい。

【0025】本発明による非水系二次電池用負極の具体的な製造法の一例として、結着剤樹脂としてポリフッ化ビニリデンを使用し、集電体として銅箔を使用する方法を以下に示す。本発明による負極の製造は、この手法により限定されるものではない。

【0026】まず、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解した結着剤樹脂溶液に対し、被覆黒鉛材料粒子を均一に溶解させて、スラリーを調製する。この際、必要に応じて、アセチレンブラックなどの導電材、ポリビニルピロリドンなどの成形助剤などを添加しても良い。次いで、得られたスラリーをコーターを用いて、銅箔上に塗布し、乾燥し、電極層を銅箔上に形成させた後、プレスして、厚さ50μm～500μm程度の非水系二次電池用負極を得ることができる。電極層は、必要に応じて、銅箔の両面あるいは片面に形成される。

【0027】かくして得られる本発明による非水電解液二次電池用負極は、密度1.20～1.60g/cm<sup>3</sup>程度、より好ましくは密度1.35～1.60g/cm<sup>3</sup>程度、気孔率20～35%であり、電極容量は400mAh/cm<sup>2</sup>以上である。これら密度および気孔率は、金属箔上に形成された電極層自体につい

ての値であり、気孔率は、電極層中の被覆黒鉛材料粒径、結着剤樹脂の真密度および電極密度から計算することができる。電極容量についても、電極層体積を基準とする容量である。

【0028】非水電解液二次電池用負極の密度が低すぎる場合には、十分な電極容量は得られないのに対し、高すぎる場合には、被覆黒鉛材料の破壊による容量低下が生じるので、好ましくない。また、気孔率が低すぎる場合には、十分なレート特性が得られないのに対し、高すぎる場合には、十分な電極容量が得られない。

【0029】本発明による非水電解液二次電池用負極は、その電極容量が400mAh/cm<sup>2</sup>以上にも達し、かつ容量低下のない高密度電極である。

【0030】なお、本発明における電極容量とは、リチウムを十分にドーブした後、脱ドーブした時の電極容量である。例えば、対極と参照極としてリチウム金属を用いた電気化学セルを組み立て、後述の非水系電解液中において、リチウム金属電位に対し1mVの電位で定電圧を印加し、電流値が十分に小さく(例えば0.01mA/cm<sup>2</sup>)なるまでリチウムをドーブした後、十分に遅い速度(例えば0.25mA/cm<sup>2</sup>)でリチウム金属電位に対し、2Vまで脱ドーブすることにより、脱ドーブ容量が測定される。この脱ドーブ容量を電極体積で割れば、本発明にいう電極容量を求めることができる。

【0031】本発明の非水電解液二次電池用負極に関しては、その使用対象としての電池は、限定されるものではなく、例えば、公知の正極および非水系電解液と適切に組み合わせて、リチウム二次電池を製造することができる。この場合、高電圧および高容量を得るために、正極としてはLiCoO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNiO<sub>2</sub>などのリチウム複合酸化物を用いることが好ましい。また、非水系電解液としては、リチウム塩を含む非水系電解液が用いられる。電解液の種類は、正極材料の種類、二重構造活物質粒子の性状、充電電圧などの使用条件などにより、適宜決定される。

【0032】電解液としては、例えば、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>などのリチウム塩をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチルなどの1種または2種以上からなる有機溶媒に溶解したものが、好ましい。

【0033】

【実施例】以下に、実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところをさらに明確にする。

実施例1~3

人造黒鉛(ロンザ社製「KS-44」、中心粒径D50=20.1μm、粒度分布0.1~150μm、d002=0.336nm、Lc=110nm、La=105nm、比表面積=8.2m<sup>2</sup>/g、R値=0.23、真比重2.25g/cm<sup>3</sup>)

50gと予め一次QIを除去した軟化点80℃のコールター

ルピッチ(キノリン不溶分=トレース、トルエン不溶分=30%)5g、タール中油50gとを500mlのセバレルフラスコに入れ、200℃、10torrの条件で蒸留した。タール中油を回収した後、蒸留を中止し、ピッチコーティング黒鉛を得た。

【0034】得られたピッチコーティング黒鉛のキノリン可溶分の測定値が6.8%であることから、被覆形成用炭素材料(揮発成分含有炭素材料)の被覆比は、0.068である。このピッチコーティング黒鉛100重量部にに対し、人造黒鉛(ロンザ社製「KS-44」、性状は上記と同じ)100重量部を混合し、窒素雰囲気中、1200℃で1時間(昇温速度50℃/hr)焼成し、コーティング層を炭化した。得られた被覆黒鉛粒子の比表面積は2.5m<sup>2</sup>/gであり、平均粒径は20.3μmであった。この被覆黒鉛粒子を負極活物質として用い、導電材としてアセチレンブラック(電気化学工業(株)製:「デンカブラック」)を用い、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(呉羽化学工業(株)製:「KF#1100」)をN-メチルピロリドンに溶解した溶液を用い、電極を作製した。

【0035】このときの配合割合は、被覆黒鉛粒子:アセチレンブラック:ポリフッ化ビニリデン=87:3:10(重量比)とした。

【0036】上記の混合液を厚さ14μmの銅箔に厚みを変えて塗布した後、80℃で15分間乾燥し、曲率半径30cmのロールプレスで連続プレスし、電極厚さ100μmの3種の負極を作製した。

【0037】これらの負極を用いて、上述の方法で容量テストを行った。電解液としては、エチレンカーボネート:ジメチルカーボネート:メチルエチルカーボネート=7:6:6(重量比)からなる混合溶媒に1mol/kgの濃度でLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液を用いた。

【0038】得られた電極密度、初期容量および初期効率を下記比較例1~3の結果とともに表1に示す。

比較例1

人造黒鉛(ロンザ社製「KS-44」、性状は実施例1と同じ)50g、予め一次QIを除去した軟化点80℃のコールタールピッチ(キノリン不溶分=トレース、トルエン不溶分=30%)5gおよびタール中油50gを500mlのセバレルフラスコに入れ、200℃、10torrの条件で蒸留した。タール中油を回収した後、蒸留を中止し、ピッチコーティング黒鉛を得た。

【0039】得られたピッチコーティング黒鉛のキノリン可溶分の測定値が6.8%であることから、被覆形成用炭素材料(複層型炭素材料)の被覆比は0.068である。このピッチコーティング黒鉛を窒素雰囲気中、1200℃で1時間(昇温速度50℃/hr)焼成し、コーティング層を炭化した。得られた被覆黒鉛粒子の比表面積は2.1m<sup>2</sup>/gであり、粒径は20.5μmであった。

【0040】以下実施例1と同様にして、電極を作成し、容量を評価した。得られた電極密度、初期容量およ

び初期効率を表1に示す。

#### 比較例2～4

黒鉛化MCMB(大阪ガス株式会社製、品番6-28、粒径 $6.3\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.2\text{m}^2/\text{g}$ )を用い、それぞれ実施例1～3と同様に、3種の電極を作成し、容量を評価した。得られた電極密度、初期容量および初期効率を表1に示す。電極密度の相違は、銅箔上への塗布厚(塗工量)の相違によるものである。

#### 比較例5

人造黒鉛(ロンザ社製「KS-44」、性状は実施例1と同じ)を用い、以下実施例1と同様に、電極を作成し、容量を評価した。得られた電極密度、初期容量および初期効率を表1に示す。

【0041】

【表1】

|      | 電極密度<br>(g/cc) | 電極容量<br>(mAh/cc) | 初期効率<br>(%) |
|------|----------------|------------------|-------------|
| 実施例1 | 1.35           | 411              | 91          |
| 実施例2 | 1.46           | 441              | 91          |
| 実施例3 | 1.54           | 471              | 90          |
| 比較例1 | 1.42           | 365              | 87          |
| 比較例2 | 1.34           | 340              | 89          |
| 比較例3 | 1.44           | 365              | 89          |
| 比較例4 | 1.56           | 387              | 88          |
| 比較例5 | 1.43           | 462              | 83          |

20

【0042】表1に示す結果から明らかな様に、本発明による負極を使用する場合には、高密度で、高効率、かつ高い放電容量が得られている。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、人造黒鉛および/または天然黒鉛と表面もしくは内部に揮発成分を有する炭素材料を混合し、焼成することにより、製造される安価な被覆黒鉛材料を活物質として使用するので、負極およびこれを使用する非水系電解液二次電池の低コスト化に貢献できる。

【0044】さらに、活物質の粒子径、電極の気孔率、電極の密度などを最適化することにより、従来の負極材料よりも、高密度かつ高容量の負極を得ることが出来る。その結果、高性能の非水系電解液二次電池を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 菊田 治夫

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA02 BA01 BA03 BB01  
BC01 BD00 BD03 BD05  
5H014 AA01 BB01 BB06 EE08 HH00  
HH01 HH02 HH04 HH08  
5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL06 AM03  
AM04 AM05 AM07 CJ02 CJ08  
DJ16 HJ01 HJ08 HJ09 HJ19

**JAPANESE** [JP,2000-251890,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE  
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The negative electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which uses the carbon material manufactured by mixing and calcinating the carbon material which has a volatile component at least one sort, a front face, and/or inside an artificial graphite and a natural graphite as an active material particle, uses resin as a binder, is formed as current collection material using the metal, and is characterized by being 20 - 35% of porosity, the electrode consistency 1.20 - 1.60 g/cm<sup>3</sup>, and three or more electrode capacitance 400 mAh/cm.

[Claim 2] The negative electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 1 whose electrode consistency is 1.35 - 1.60 g/cm<sup>3</sup>.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the negative electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries indicated by claims 1 or 2.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the new negative electrode which raises especially the engine performance of a lithium secondary battery remarkably about the rechargeable battery which uses nonaqueous electrolyte.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, portable-izing thru/or cordless-izing of consumer electronics is progressing quickly. With this, the function / engine-performance improvement demand of the formation of a miniaturization [ to the rechargeable battery as a power source for a drive of electronic equipment ], lightweight-izing, and high energy consistency etc. are also increasing. From such a viewpoint, the expectation for a nonaqueous rechargeable battery, especially the lithium secondary battery which has a high voltage / high energy consistency fundamentally is great, and the utilization is hurried.

[0003] That is, in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the positive electrode which consists of a lithium ion content multiple oxide, nonaqueous electrolyte, and the negative electrode in which a recharge is possible, in a negative electrode, a lithium ion is doped between carbon layers at the time of charge, and is dedoped from between carbon layers at the time of discharge. For this reason, since a deposit of a dendrite-like crystal is not produced in a negative electrode at the time of charge even if a charge-and-discharge cycle advances, it is hard to cause an internal short circuit, and a good charge-and-discharge cycle property is shown. Moreover, since energy density is also highly lightweight, development is progressing towards utilization.

[0004] JP,57-208079,A and JP,63-24555,A were excellent in flexibility, and have proposed use of a graphite as a negative-electrode ingredient without a possibility that the lithium of the shape of moss accompanying the repeat of a charge-and-discharge cycle may deposit. Since it has peculiar layer structure and has the property to form an intercalation compound, the graphite is put in practical use as an electrode material for rechargeable batteries using this property. And when using in the electrolytic solution, it is known that it is desirable, a crystalline low carbon material, for example, the carbon material which has the random layer structure which pyrolyzes a hydrocarbon by the gaseous phase and is acquired, and an alternative stacking tendency, (refer to JP,63-24555,A). However, since change of the potential accompanying emission of a lithium ion becomes large in using a crystalline low carbon material as a negative-electrode ingredient, the capacity which can be used as a cell becomes small and production of the cell of high capacity is difficult.

[0005] On the other hand, in using the crystalline high carbon material which makes a graphite top-most vertices as a negative-electrode ingredient, it turns out that change of the potential accompanying emission of a lithium ion becomes small theoretically, and the capacity which can be used as a cell becomes large. While the crystallinity of a carbon material becomes high, the decline in charging efficiency considered to be based on disassembly of the electrolytic solution arises, and a carbon material comes [ however, ] to be further destroyed by expansion/contraction of the spacing of the

crystal accompanying the repeat of charge and discharge.

[0006] JP,4-368778,A shows that destruction of the carbon material by the repeat of charge and discharge can be prevented by making the dual structure which covered crystalline low carbon form in a crystalline high carbon particle. When using the carbon material prepared by this approach as an active material, theoretically, disassembly of the electrolytic solution can be prevented and the electrode of the high capacity excellent in the smooth nature of potential can be obtained. However, since it was hard to go up an electrode consistency when creation of a practical use electrode was tried using this dual structure active material particle (for example, a place [ as an object for cylindrical cells, it is going to apply an active material on copper foil and is going to produce an electrode with a thickness of 50-500 micrometers ]), the capacity per electrode volume did not increase. If it is difficult to make an electrode consistency high and it more specifically tends to make an electrode consistency three or more 1.20 g/cm by pressurization compression, since a dual structure active material particle is destroyed, three or more 400 mA/cm high capacity is no longer obtained after all.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, without destroying an active material particle, the improvement in a consistency is easily possible for this invention, and it sets it as the main purposes to offer the electrode of the high capacity which prevents disassembly of the electrolytic solution and demonstrates the outstanding smooth nature of potential, and the rechargeable battery using this.

[0008]

[Means for Solving the Problem] When the carbon material manufactured by calcinating was used as an active material particle after this invention person mixed the carbon material which has a volatile component at least one sort, a front face, and/or inside an artificial graphite and a natural graphite, caring about the present condition of the above techniques, as a result of repeating research, he found out that the negative electrode for high capacity and the nonaqueous electrolyte rechargeable batteries of high density was obtained.

[0009] That is, this invention offers the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses the following negative electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries, and this.

1. Negative electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which uses carbon material manufactured by mixing and calcinating carbon material which has volatile component at least one sort, front face, and/or inside artificial graphite and natural graphite as active material particle, uses resin as binder, is formed as current collection material using metal, and is characterized by being 20 - 35% of porosity, electrode consistency 1.20 - 1.60 g/cm<sup>3</sup>, and three or more electrode capacitance 400 mAh/cm.

2. Negative electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries given in above-mentioned term 1 whose electrode consistency is 1.35 - 1.60 g/cm<sup>3</sup>.

3. Nonaqueous electrolyte rechargeable battery using negative electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries indicated by above-mentioned terms 1 or 2.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The active material used in this invention is a carbon material (henceforth a "covering graphite ingredient") manufactured by calcinating, after mixing the carbon material (henceforth a "volatile-component content carbon material") which has a volatile component at least one sort, a front face, and/or inside an artificial graphite and a natural graphite. Thus, the covering graphite ingredient obtained has the structure in which the volatile component originating in a volatile-component content carbon material adhered to some of artificial graphites and/or natural graphites [ at least ], or covered some of artificial graphites and/or natural graphites [ at least ] with baking of a mixed raw material. It is thought that such adhesion structure or covering structure was formed by adhering to some or all of an artificial graphite and/or a natural graphite, or covering some or all of an artificial graphite and/or a natural graphite once the volatile component of a volatile-component content carbon material evaporates. If it puts in another way, it will think that some or all of an artificial graphite and/or a natural graphite came to be covered in the gaseous phase.

[0011] Although the capacity which can use the artificial graphite and natural graphite as a negative-

electrode ingredient as a cell as compared with other graphite system carbon materials is generally large, since specific surface area is large, the problem of checking the stability of the electrolytic solution is produced. However, when covering an artificial graphite or a natural graphite in a gaseous phase, the covering thickness is very thin and it is surmised that it is uniform. Consequently, since it becomes possible to reduce the specific surface area of an artificial graphite or a natural graphite, without reducing substantially a high capacity which an artificial graphite or a natural graphite has, it is thought that the covering graphite ingredient of high capacity is obtained.

[0012] By the way, formation of a covering graphite ingredient is possible once also in the liquid phase. That is, it is possible to obtain a covering graphite ingredient by being immersed in "the carbon material for forming covering" which made the graphite ingredient used as a core material the liquid phase condition. Also in this case, it is hoped like the case where it is based on a gaseous-phase method, by making small volatile-component/for covering formation (volatile component for core material + covering formation) (this rate being hereafter called "covering ratio") that the carbon material of high capacity may be obtained more. However, since the problem that an enveloping layer separates from a core material, or an enveloping layer lacks in homogeneity arises and the specific surface area of a covering graphite ingredient becomes large in making a thin enveloping layer form in the liquid phase in fact, it is unsuitable.

[0013] The carbon material (volatile-component content carbon material) by which some or all of a carbon material that is core materials was covered by the volatile components for covering formation (coal-tar pitch etc.) as a volatile-component content carbon material used in this invention, a meso carbon micro bead, a carbon fiber, a mesophase pitch, an isotropic pitch, resin, such mixture, etc. are mentioned. Also in these, a volatile-component content carbon material is desirable from a cost side. It is desirable that it is 0.01 or more, as for the covering ratio of a volatile-component content carbon material, it is more desirable that it is 0.05 or more, and it is desirable that it is [ or more further 0.05 ] 0.3 or less.

[0014] since there are few amounts of the volatile matter evaporated at the time of baking by the mixed state with an artificial graphite and/or a natural graphite when the covering ratio of a volatile-component content carbon material is too low -- an artificial graphite -- and -- or the part, the adhesion through which it all passes, or covering of a natural graphite is no longer performed fully. On the other hand, since the capacity in the low voltage part depending on a core material decreases when a covering ratio is too large, when a cell is produced, it becomes difficult to obtain sufficient capacity. In addition, after the amount of the "volatile component" said to this specification performed solvent analysis according to the approach specified to JIS K2423 about the carbon component of the heavy oil origin which has covered before baking the perimeter of the carbon material which is a core material and measured quinoline insoluble (%) first, it made [100- (quinoline insoluble)] quinoline soluble (%). This amount of quinolines soluble is the aforementioned "amount for covering formation of volatile components", and the above-mentioned "covering ratio" can be computed using the carbon material used as this amount and core material.

[0015] The volatile-component content carbon material by which some or all of a carbon material that is core materials was covered by the volatile component is the following, and is made and manufactured. That is, after immersing preferably the carbon material particle used as a core material in the heavy oil of coal systems, such as tar and a pitch, or a petroleum system at about 10-300 degrees C and separating a carbon material from heavy oil subsequently, an organic solvent is added to the separated carbon material, and it washes at 10-300 degrees C preferably. Although it is also possible to skip the above-mentioned washing process by adjusting appropriately the mixing ratio of a carbon material particle and heavy oil, it is desirable to carry out a washing process. Especially when skipping a washing process, the problem that the particles of a volatile-component content carbon material adhere at the time of baking, do not condense, or a volatile component is not adhered or covered by the core material at homogeneity may arise. Moreover, also when manufacturing a volatile-component content carbon material, a carbon material being immersed in heavy oil at the elevated temperature exceeding 300 degrees C, and promoting the polycondensation reaction of heavy oil, the same problem may arise. Or although it is

also possible to replace with the above-mentioned washing process and to carry out a calcining process at about 300-600 degrees C, and particles do not not much adhere or condense in this case, in homogeneity, a volatile-component content carbon material becomes adheres or is hard to be covered to a core material.

[0016] It faces manufacturing a volatile-component content carbon material, and the mechanical stirring approach which uses a NAUTA mixer, a ribbon mixer, a screw mold kneader, an omnipotent mixer, etc. is mentioned as the mixed approach of of the carbon material particle and heavy oil used as a core material.

[0017] Although it mainly depends for the mixed rate of an artificial graphite and/or a natural graphite, and a volatile-component content carbon material on the latter amount of volatile components, it is usually an artificial graphite and/or a natural graphite 10 - 1000 weight sections extent to the volatile-component content carbon material 100 weight section, and is an artificial graphite and/or a natural graphite 10 - 300 weight sections extent more preferably, and still more preferably is as an artificial graphite and/or a natural graphite 30 - the 100 weight sections. Since the rate of the covering graphite component which should turn into a high capacity part more in the carbon material for cells becomes low when there are too few artificial graphites and/or natural graphites, high-capacity-izing becomes less enough. On the other hand, since the amount of volatile matter evaporated at the time of baking of mixture decreases relatively when there are too many artificial graphites and/or natural graphites, covering of an artificial graphite and/or a natural graphite is no longer performed fully, and the specific surface area of a desired carbon material becomes large.

[0018] Baking of the mixture of an artificial graphite and/or a natural graphite, and a volatile-component content carbon material is performed by non-oxidizing atmospheres, such as a sealing condition in reducing atmosphere and an inert gas air current and under inert gas existence, and a vacua. Since it carries out for accumulating, as for baking of this mixture, it is more desirable to carry out in the state of sealing of the inside of the ambient atmosphere which is made to evaporate the volatile component in a double layer type carbon material in a gaseous phase, and covers some or all of an artificial graphite and/or a natural graphite and in which the volatile matter of a volatile-component content carbon material tends to pile up, i.e., reducing atmosphere, or inert gas. Although the carbonization by the vacua is effective in removing the surface functional group of a carbon material and there is an advantage that a retention can be reduced, there is a difficulty that the volatile matter from a volatile-component content carbon material is easy to be lost.

[0019] In case the above-mentioned mixture is carbonized, it usually calcinates at the temperature of 900 degrees C - about 1300 degrees C more preferably with the temperature of about 600-2000 degrees C. Moreover, in graphitizing the same mixture, it usually calcinates at the temperature of 2500 degrees C - about 3000 degrees C more preferably with the temperature of about 2000-3000 degrees C. In addition, although a non-graphitized part may remain in a baking product depending on the baking conditions of mixture and it may have the effect of some on the property as a negative-electrode ingredient, it does not become a problem substantially. However, for much more improvement in a negative-electrode property, it is more desirable by raising burning temperature as a core material of a volatile-component content carbon material, using a graphite ingredient to raise the degree of graphitization of a baking product as much as possible.

[0020] The programming rate at the time of mixture baking can be suitably chosen from the range of 1-300 degrees C / hr extent also in which burning temperature. Firing time is 6 hours - about one month.

[0021] About 3-40 micrometers of particle size of the covering graphite ingredient which it is obtained as mentioned above and used as an active material in this invention are about 1-50 micrometers usually about 5-35 micrometers still more preferably more preferably. An electrode consistency cannot be raised when the particle diameter of a covering graphite ingredient is too small. On the other hand, if it faces manufacturing a thin electrode with a thickness of about 100 micrometers, an electrode consistency is raised and it performs press working of sheet metal utterly in being too large, a covering graphite ingredient particle will be destroyed and high capacity-ization will not be attained.

[0022] The resin as a binder used in this invention has the function to carry out binding immobilization

of the active material particle, on a metallic foil while making covering graphite ingredient particles bind. Although especially the class of resin as a binder is not limited, specifically, polyolefine; fluororubbers, such as fluororesin; polyethylene, such as polyvinylidene fluoride and polytetrafluoroethylene, and polypropylene, SBR, acrylic resin, etc. are illustrated. In these, it is melttable to especially general-purpose organic solvents (N-methyl pyrrolidone, toluene, styrene, etc.), and the polyvinylidene fluoride excellent in electrolytic-solution-proof nature and withstand voltage is desirable.

[0023] That what is necessary is just to determine suitably according to the class of the class of covering graphite ingredient particle, particle size, a configuration, the thickness of the electrode made into the purpose, reinforcement, and binder etc., although the loadings of the binder in the negative electrode by this invention are not limited especially, they are usually made into about (preferably about 5 - 25%) 1 - 30% of active material particle weight.

[0024] In the negative electrode by this invention, especially as a metal used as a charge collector, although not limited, copper foil, a stainless steel foil, a titanium foil, etc. are mentioned. Furthermore, what can form an electrode in a metallic foil top or the clearance between metaled, for example, an expanded metal, steel materials, etc. can also be used. Copper foil with a thickness of about 1-50 micrometers is more desirable by the reasons of excelling in that manufacture of the negative electrode by the applying method mentioned later is easy also in these, reinforcement, electric resistance, etc.

[0025] How to use polyvinylidene fluoride as binder resin and use copper foil as a charge collector as an example of the concrete manufacturing method of the negative electrode for nonaqueous rechargeable batteries by this invention, is shown below. Manufacture of the negative electrode by this invention is not limited by this technique.

[0026] First, to the binder resin solution which dissolved polyvinylidene fluoride in N-methyl pyrrolidone, a covering graphite ingredient particle is dissolved in homogeneity, and a slurry is prepared. Under the present circumstances, shaping assistants, such as electric conduction material, such as acetylene black, and a polyvinyl pyrrolidone, etc. may be added if needed. Subsequently, after applying the obtained slurry on copper foil using a coating machine, drying and making an electrode layer form on copper foil, it can press and the negative electrode for nonaqueous rechargeable batteries with a thickness of 50 micrometers - about 500 micrometers can be obtained. An electrode layer is formed in both sides or one side of copper foil if needed.

[0027] The negative electrodes for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries by this invention obtained in this way are a consistency 1.35 - about three 1.60 g/cm, and 20 - 35% of porosity more preferably a consistency 1.20 - about three 1.60 g/cm, and electrode capacitance is three or more 400 mAh/cm. These consistencies and porosity are the values about the electrode layer itself formed on the metallic foil, and porosity can be calculated from the true density and the electrode consistency of the covering graphite ingredient particle size in an electrode layer, and binder resin. It is the capacity [ electrode capacitance ] on the basis of an electrode layer product.

[0028] Since the capacity fall by destruction of a covering graphite ingredient produces electrode capacitance sufficient when the consistency of the negative electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries is too low to not being obtained when too high, it is not desirable. Moreover, to sufficient rate property not being acquired when porosity is too low, when too high, sufficient electrode capacitance is not obtained.

[0029] The negative electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries by this invention is a high density electrode which the electrode capacitance reaches three or more 400 mAh/cm, and does not have a capacity fall.

[0030] In addition, the electrode capacitance in this invention is electrode capacitance when dedoping, after fully doping a lithium. For example, the electrochemistry cel using the lithium metal as a counter electrode and a reference pole is assembled, a constant voltage is impressed with the potential of 1mV to lithium metal potential into the below-mentioned nonaqueous electrolyte, and after doping a lithium until a current value becomes small (for example, 0.01 mA/cm<sup>2</sup>) enough, dedope capacity is measured by dedoping to 2V to lithium metal potential at a rate (for example, 0.25 mA/cm<sup>2</sup>) late enough. If this

dedope capacity is broken by the electrode volume, the electrode capacitance said to this invention can be calculated.

[0031] About the negative electrode for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries of this invention, the cell as the candidate for use is not limited, and can be appropriately combined with a well-known positive electrode and a well-known nonaqueous electrolyte, for example, can manufacture a lithium secondary battery. In this case, in order to obtain the high voltage and high capacity, it is desirable to use lithium multiple oxides, such as  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , and  $\text{LiNiO}_2$ , as a positive electrode. Moreover, the nonaqueous electrolyte containing lithium salt is used as a nonaqueous electrolyte. The class of electrolytic solution is suitably determined by service conditions, such as a class of positive-electrode ingredient, description of a dual structure active material particle, and a charge electrical potential difference, etc.

[0032] What dissolved lithium salt, such as  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ , and  $\text{LiClO}_4$ , in the organic solvent which consists of one sort, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, diethyl carbonate, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, dimethoxyethane, gamma-butyl lactone, methyl acetate, and methyl formate, or two sorts or more as the electrolytic solution, for example is desirable.

[0033]

[Example] Below an example and the example of a comparison are shown, and the place by which it is characterized [ of this invention ] is clarified further.

One to example 3 artificial graphite ("KS-44" by Lonza, and  $50 = 20.1$  micrometers of diameters  $D$  of a centriole)  $0.1\text{--}150$  micrometers [ of particle size distributions ]  $d_{002} = 0.336\text{nm}$  ( $L_c = 110\text{nm}$ ,  $L_a = 105\text{nm}$ ) and specific-surface-area =  $8.2\text{m}^2/\text{g}$ , an  $R$  value =  $0.23$ , true-specific-gravity  $2.25\text{ g/cm}^3$  and the coal-tar pitch of  $80$  degrees C of softening temperatures which removed first QI beforehand (trace) [ Quinoline insoluble = ] Toluene insoluble =  $5\text{g}$  and  $50\text{g}$  of tar middle oil were put into the  $500\text{ml}$  SEPARERU flask  $30\%$ , and it distilled on condition that  $200$  degrees C and  $10\text{torr}$ . After collecting tar middle oil, distillation was stopped and the pitch coating graphite was obtained.

[0034] Since the measured value of the quinoline soluble of the obtained pitch coating graphite is  $6.8\%$ , the covering ratio of the carbon material for covering formation (volatile-component content carbon material) is  $0.068$ . To this pitch coating graphite  $100$  weight section, the artificial-graphite ("KS-44" by Lonza and description are the same as the above)  $100$  weight section was mixed, baking was carried out at  $1200$  degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind for  $1$  hour (the programming rate of  $50$  degrees C / hr), and the coating layer was carbonized. The specific surface area of the obtained covering graphite particle is  $2.5\text{m}^2/\text{g}$ , and there were  $20.3$  micrometers of mean particle diameter. The electrode was produced using the solution which dissolved polyvinylidene fluoride (Kureha Chemical Industry Co., Ltd. make : "KF#1100") in  $N$ -methyl pyrrolidone as a binder, using an acetylene plaque (DENKI KAGAKU KOGYO [ K.K. ] make: "DIN a turnip rack") as electric conduction material, using this covering graphite particle as a negative-electrode active material.

[0035] The blending ratio of coal at this time was set to covering graphite particle:acetylene black:polyvinylidene fluoride =  $87:3:10$  (weight ratio).

[0036] After changing thickness into copper foil with a thickness of  $14$  micrometers and applying the above-mentioned mixed liquor to it, it dried for  $15$  minutes at  $80$  degrees C, the continuation press was carried out by the roll press with a radius of curvature of  $30\text{cm}$ , and three sorts of negative electrodes with an electrode thickness of  $100$  micrometers were produced.

[0037] The capacity test was performed by the above-mentioned approach using these negative electrodes. The solution which dissolved  $\text{LiPF}_6$  in the mixed solvent which consists of ethylene carbonate:dimethyl carbonate:methylethyl carbonate =  $7:6:6$  (weight ratio) by the concentration of one mol/kg as the electrolytic solution was used.

[0038] The electrode consistency, initial capacity, and initial effectiveness which were acquired are shown in Table 1 with the result of the examples 1-3 of the following comparison.

$50\text{g}$  ("KS-44" by Lonza and description are the same as an example 1) of example of comparison 1 artificial graphites -- beforehand -- primary -- coal-tar pitch (quinoline-insoluble = trace, toluene insoluble =  $30\%$ )  $5\text{g}$  and  $50\text{g}$  of tar middle oil of  $80$  degrees C of softening temperatures from which QI



was removed were put into the 500ml SEPARERU flask, and was distilled on condition that 200 degrees C and 10torr. After collecting tar middle oil, distillation was stopped and the pitch coating graphite was obtained.

[0039] Since the measured value of the quinoline soluble of the obtained pitch coating graphite is 6.8%, the covering ratio of the carbon material for covering formation (double layer type carbon material) is 0.068. Baking of this pitch coating graphite was carried out at 1200 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind for 1 hour (the programming rate of 50 degrees C / hr), and the coating layer was carbonized. The specific surface area of the obtained covering graphite particle was 2.1m<sup>2</sup>/g, and particle size was 20.5 micrometers.

[0040] Below, like the example 1, the electrode was created and capacity was evaluated. The electrode consistency, initial capacity, and initial effectiveness which were acquired are shown in Table 1.

Using the example 2 of a comparison - the 4 graphitization MCMB (Osaka Gas Co., Ltd. make, lot number 6-28, particle-size [ of 6.3 micrometers ], and specific-surface-area 3.2m<sup>2</sup>/g), like examples 1-3, three sorts of electrodes were created and capacity was evaluated, respectively. The electrode consistency, initial capacity, and initial effectiveness which were acquired are shown in Table 1. A difference of an electrode consistency is based on the difference of the coating thickness (the amount of coating) to a copper foil top.

Using example of comparison 5 artificial graphite ("KS-44" by Lonza and description are the same as an example 1), below, like the example 1, the electrode was created and capacity was evaluated. The electrode consistency, initial capacity, and initial effectiveness which were acquired are shown in Table 1.

[0041]

[Table 1]

|       | 電極密度<br>(g/cc) | 電極容量<br>(mAh/cc) | 初期効率<br>(%) |
|-------|----------------|------------------|-------------|
| 実施例 1 | 1. 3 5         | 4 1 1            | 9 1         |
| 実施例 2 | 1. 4 6         | 4 4 1            | 9 1         |
| 実施例 3 | 1. 5 4         | 4 7 1            | 9 0         |
| 比較例 1 | 1. 4 2         | 3 6 5            | 8 7         |
| 比較例 2 | 1. 3 4         | 3 4 0            | 8 9         |
| 比較例 3 | 1. 4 4         | 3 6 5            | 8 9         |
| 比較例 4 | 1. 5 6         | 3 8 7            | 8 8         |
| 比較例 5 | 1. 4 3         | 4 6 2            | 8 3         |

[0042] When using the negative electrode by this invention so that clearly from the result shown in Table 1, an efficient and high [ high-density and ] discharge capacity is obtained.

[0043]

[Effect of the Invention] Since the cheap covering graphite ingredient manufactured by mixing and calcinating the carbon material which has a volatile component to an artificial graphite and/or a natural graphite, a front face, or the interior is used as an active material according to this invention, it can contribute to low cost-ization of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a negative electrode and this.

[0044] Furthermore, the negative electrode of high density and high capacity can be obtained rather than the conventional negative-electrode ingredient by optimizing the particle diameter of an active material, the porosity of an electrode, the consistency of an electrode, etc. Consequently, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of high performance can be obtained.

[Translation done.]